(19) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭55-154198

(1) Int. Cl.³
B 41 M 5/26
C 09 K 3/00
G 11 C 13/04

識別記号

庁内整理番号 6906—2H 6526—4H 7922—5B ③公開 昭和55年(1980)12月1日発明の数 2審査請求 未請求

(全 10 頁)

砂温度依存性を有する遮光体およびこれを利用した記録材料

②特 願 昭55-20685

②出 顯 昭55(1980)2月22日

優先権主張 ②1979年2月24日③西ドイツ (DE)③P2907352.7

⑦発 明 者 ヴォルフガンク・ダビツシユ ドイツ連邦共和国6228エルトフ イーレ・シヤルフエンシユタイ ンシユトラツセ18番地

⑦発 明 者 ペーター・クーンドイツ連邦共和国6242ロツセルト1イム・クライネン・グルン

∤5番地

@発 明 者 ジークフリート・エル・ミユラ

ドイツ連邦共和国6227エストリ ツヒーヴインゲル 2 シユニツタ ーヴエーク13番地

①出 願 人 チツプ-エクス・テヒニク・ヴ オルフガンク・ダビツシユ ドイツ連邦共和国6228エルトフ イーレ・グロースシユトラツセ 7番地

⑩代 理 人 弁理士 小川信一 外2名 最終頁に続く

明 網 章

1. 発明の名称 温度依存性を有する遮光体およびこれを利用

した記録材料 2. 特許請求の範囲

> 1. 少なくとも一種のポリマーおよび/または 樹脂からなるマトリックス材(A)と、酸マト リックス材(A)に少なくとも部分的に不溶で、 かつ無2相としてその中に分散されている少 なくとも一種の有機低分子物質(B)とからな る材料対(A/R)から構成された温度依存性を 有する遮光体であつて、該材料対(A/B)は(To) 以上の予熱温度に依存して、特定温度(To)以 下において遮光性が変わる性質を有し、その 結果、(To)より高い変換温度(Tz)以上に加熱 して、その後(To)以下に冷却したとき最大趣 先性を示し、(T₀)と(T₂)の間にある透明温度 (T.)まで、 最大 遮光状態で加熱し、 その後 (To)以下に恰却したとき、温度が上がるにつ れて遮光性が下がる性質を示し、(T,)と(T_e) (1)

の間の温度まで加熱して、その後(To)以下に 冷却したとき最小の源光性を示すことを特徴 とする温度依存性を有する遮光体。

- 2 有機低分子物質(B)が酸素、硫黄、窒素、 ハロゲンのうち少なくとも一つの原子を含む 化合物である特許請求の範囲第1項配數の連 ***
- 3. 有機低分子物質(B)がアルカノール、すれはカンタール、ハロゲンアルカノールをすることでは、アルカノールをすることでは、アルカン、ハロケンアルカン、ハロケンアルカン、カン・シャンのでは、アルカン、シャンのでは、アルカン、シャンのでは、アルカン、シャンのでは、アールをは、アールをは、アールをは、アールをは、アールをは、アールをは、アールをは、アールをは、アールが、アールが、アールをは、アール、アールをは、アール、アールをは、アール、アールをは、アール、アールをは、アール、アール、アール、アール、アールをは、アール、アールをは、アール、アールをは、アールをは、アール、アールをは、アールをは、アール、アールをは、アール、アールをは、アール・アールをは、アー

(2)

特期昭55-154198(2)

カルボン酸またはこれらのエステル、アミド、またはアンモニウム塩、チオアルコール、チオカルボン酸またはこれらのエステル、アミドまたはアンモニウム塩、またはチオアルコールのカルボン酸エステルまたはこれらの化合物のいずれかであり、これらの炭素数は10~60であり、エステル中のアルコール蒸催機であることを特徴とする特許請求の範囲第1~2項配数のいずれかの遮光体。

- 4. 炭素数が 10~38 である特許請求の範囲銀 8 項記載の週光体。
- 5. 炭素数が10~30である特許請求の範囲第 8項記載の遮光体。
- 6. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A) との比が1:3~1:16である特許請求の範 囲第1~5項記載のいずれかの遮光体。
- 7. 有機低分子物質(B)とマトリックス材(A) との比が 1:6~1:12 である特許請求の範 囲第1~5 項配載のいずれかの遮光体。

(8)

- 14. 少なくとも一種のポリマーおよび/または 樹脂からなるマトリックス材(A)と、酸マト リックス材(A)に少なくとも部分的に不容で、 かつ第2相としてその中に分散されている少 なくとも一種の有機低分子物質(B)とからな る材料対(A/B)から構成された温度依存性を 有する遮光体であつて、該材料対(A/B)は (To)以上の予熱温度に依存して特定温度(To) 以下において遮光性が変化する性質を有し、 その結果、(To)より高い変換温度(Ta)以上に 加熱して、その後(To)以下に冷却したとき最 大遮光性を示し、(To)と(Tz)の間にある透明 温度(Ti)まで、最大遮光状態で加熱し、その 後(Ta)以下に冷却したとき、温度が上がるに つれて遮光性が下がる性質を示し、 (T₁)と (T₂)の間の温度まで加熱して、その後(T₆)以 下に冷却したとき最小の遮光性を示す温度依 存性を有する遮光体をフィルム状にしたこと を特徴とする消去可能を記録材料。
- 3. 発明の詳細な説明

8. 有機低分子物質(B)が少なくとも5容量が の相変化による差を有している特許請求の範 囲第1~7項配載のいずれかの遮光体。

9. 有機低分子物質(B)が5~15容費多の相変 化による差を有する特許請求の範囲第1~7・ 項配載のいずれかの避光体。

- 10. マトリンクス材(A)がポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル一酢酸ビニル共宜合体、他の酢酸ビニル化合物、塩化ビニル共宜合体、および/または塩化ビニリデン共宜合体を少なくとも含んでいる特許請求の範囲第1~9項配載のいずれかの遮光体。
- 11. マトリンクス (A) が 白色片を呈する 特許 請求の 範囲第 1 ~ 10 項記載のいずれかの選先 体。
- 12 (T₁)と(T₁)の温度差が 5 C 以上の特許請求 の範囲第 1 ~ 11 項記載のいずれかの遮光体。
- 13 (T₁)と(T₂)の温度差が 5 ~ 50 C以上の特 肝請求の範囲第 1 ~ 11 項記収のいずれかの遅 光体。

(4)

000

本発明は温度衣存性を有する遮光体およびとれを利用した消去可能な記録材料に関する。

要料、絵(あるいは画像)、文字(あるいは文章)、デザイン等、あらゆる種類の情報を、光学的に蓄積し、そしてそれをコピーするな材料には投影できるようにするために、透り方がないに発することは一般的である。とのの方が作られている。よく知られているように記録の操作は記録されるべき情報の現象され、配録の操作は記録されるべき情報の現象と定着を含んでいる。

このような方法で記録は秘密であったり、かなくとも外部(または他人)の手にもれてもれてらない。このような情報供称がもなったときは、そのため注意で十分で不必要になったとらは、たとえばマイクではことが多い、というのは、たとえばっくのようなとが多い、というのは、たとえばっくのようによって得られる片は不必要な情報をいまた

(6)

特開昭55-154198(3)

含んでいるからである。だからこのような場合にはフィルム (海) を化学的に破壊する必要があるが、それは消費されるエネルギーからも高価となり、そして化学的な溶液を使用するため、特に破壊すべき記録物が大量の時は望ましくない。更に、これら公知の方法で情報を消した記録媒体は再ひ使うととができない。

したがつて、本発明の根幹をなす問題は新しいデータの蓄積と記録材料を得ることにあり、 配録されたデータは簡単な方法で消去でき、かつその後再便用できるということにある。

本発明にしたがえば、この問題は可逆定着性でかつ温度な存態光性の物質によつて解決され、この物質は少なくとも一つのポリマーをよび/または樹脂材料Aと少なくとも一つの有機低分子物質Bからなり、Bは少なくともAに配分的に不溶で分散第2相としてその中に含まれてもり、材料対A/Bは予め熱したT。以上の温度T。以下では遮光性が変化する性質を有し、その結果T。より高い転換温度T。以

(7)

3.3

:<u>```</u>

更に驚くべきことに、消去された記録材料は 再び資料の記録に使うことができ、記録工程と 消去工程を所靠に応じて繰かえすことができる。

画像をつくるのに必要な熱は所望の方法で供給することができ、好ましくはレンズ集光熱・ 光照射熱または電気伝導物からの移触による熱である。熱照射濃度および導電容量が精密になれば得られる配母は、より鋭敏になる。レーザ 光級を用いれば10-0mの大きさで高分解能が得られる。この高分解能は鋭い画像の再生を導く。

本発明による記録材料で得られる画像は目で明瞭に確認できるし、また普通の光電器で、マイクロスコープの範囲で読みとることができる。 費料の記録はデインタル法と同様アナログ法でもできる。

盤くべきことに本発明によれば中間色調や陰 影もつくることができ、温度を適正に調節する ことにより高分解能の写真状面像が得られる。

記録は陽画法でも陰画法でも選成できる。 低渡光状態…即ち最高透明状態で始めれば、 伝 上に熱せられ、ついてTo以下に冷却されると検 高の遮光性が得られ、最大遮光状態でToとToの 間にある透明温度Tiまで熱し、ついてTo以下に 冷却すると減少した大きさの遮光性が得られ、 TiとTiの間の温度まで熱して、ついてTo以下に 冷却すると最小遮光性が得られる。

ことでいう「物質」とは種々な形態、たとえば板、 励形、フイルム、チューブのような形をとり、また、透明箔(フイルム)のような他の材料にコーティングした形もとりうる。したがつて「物質」とは最も広い意味の概念である。

また、ことでいう情報, 資料または配録とい う場合、その概念は数字, 文字, 画像, 装飾用 図案などを含む最も広い意味で解釈されるべき である。

本発明は次のような驚くべき事実を見出した ことにある。即ち、本発明によれば感光フィル ムの場合、必要とされていた後処理、化学液処理、即ち現像、定層工程なしに単に熱処理をす るだけで記録をつくることができるのである。

(8).

. 📆

陰画法では、最高不透明状態、即ち最高濃光状態で始める。ToとToの間の温度に加熱するととによつて最高不透明状態と最高透明状態の間のいかなるグレイ色調にも、加熱温度次第ですることができる。これらのグレイ色調は陰画法で一般作ですることができる。

陰面法での一操作あるいは陽面法にしたがう (10)

.__

(9)

475-

特開昭55-154198(4)

かにかかわらず、少なくとも300~400ライン/mm の分解能が得られ、その結果、あらゆる種類の 光学データ記録、たとえばマイクロフィルムの 製造にも適用できる。フィルム(層)はレーザ 光線の吸収をより良くするために少し着色する ことができ、この場合、直径0.003 mm以下で各 々の点が、マイクロ秒の範囲にある点に必要な 時間を、レーザ光線のエネルギーによつて記録 することができる。記録は減力した同じレーザ 光線で消すことができる。

本発明による物質の大きさは所望により選ばれるべきである。これらの物質の好ましい選様は材料*A/Bの一対をコーテイングした透明材フォイルからなつている。コーテイングの厚さは、任意であるが、たとえば10-0mと数maとの間である。10-0~10-1mの厚さでコーティングすることは好ましい。言うまでもなく、マトリックスとして、付加材料に支持される必要のない十分被被的に安定な有機低分子化合物が選ばれるなら一対の材料A/Bは自己支持フォイルまたは

(ii)

T > 0

光が起こる。

したがつて、最大透明を得るためには正確な温度に加熱する必要はなく、TiとTiの間のどこかの温度に加熱して透明にすれば十分である。TiとTiとの間隔が大きくなればなる程、中間の住になりやすい。TiとTiとの差は5℃以上が好性になりやすい。TiとTiとの差は5℃以上が好ましく、特に5~50℃が好ましく、更に5~15℃が特に好ましい。陰画法ではTiとTiの差が大きすぎると、消去工程で記録を高熱に熱しなければならなくなり、これはマトリックスの復類や応用において不利である。

もしも、本発明の物質を温度 T. あるいはそれ 以上に熱するなら、冷却したとき必らず最大不 透明が生する。

本発明による物質を所定の温度に調節することにより、所望により最大不透明、最大透明あるいは温度の作用による中間色調を得ることができる。

上述した陰画法に対して陽画法を使りなら、

(18)

フイルムを形成することができる。

本発明において使用するマトリックス材料Aと低分子有機化合物Bの対の性質は第1図に散明されている。加熱温度に対して連光を応用すれば、本発明による物質の対にともない種々のカーブが得られるがこれらのカーブはすべて上述の原理にしたがう。

本発明による材料対 A/B でつくつた物質を最大 大き明の状態で使い、この物質を温度 To から 熱 で 使い が は な は な は な は な け れ ば な は な は な り 、 即 ち 、 物 質 を は な か た か な る 。 この も の は は ま す で ら な な は た れ 以 下 に 冷 却 す る と と の 中 間 海 度 質 の 的 は 最 大 不 透明 と か 大 透明 に な る 。 この 方 法 で 、 本 発 明 に く る こ と が で き る。

しかし、その物質を温度T,またはこれより高い温度T。まで無すると、物質を温度T。またはそれ以下に合却したとき最大透明あるいは最低識

(12)

そして本発明による物質を最大透明の状態から始めるなら、その透明は転換温度Tzまで、その後帝却しても最大初期値を維持される。Tzまたはそれ以上の温度にしてから冷却した場合のみ不透明になり、最大不透明に達する。

したがつて透明状態から始めると最大透明と最大不透明以外の中間色調は得られないが、上述したようにToとToの間の温度に位置する既不透明物を第2加熱することによつて所知の中間色調を得ることができる。

第2~4図は実施例1~3にしたがう材料対の具体例を示している。

かくして、上述の技術的数示をもとにして、当業者が若干の実験を行ない、本発明の主題である。このため、当業者が必要とすることはマトリックス材A中の分散物質Bから得られる材料対から温度と連光性の関係、あるいは温度と光透過性の関係を示すダイヤグラムをつくることであり、
没者は市販の装置と自動配録機でもつて可能で

(14)

特開昭55-154198(5)

ある。それによつて得られる曲部が上述した変換温度Taと透明温度Taを有する曲線を示すなら、その材料対は本発明の目的に合致する。雰囲気温度で、固体状の有機低分子物質 B ができるだけマトリックス A に近い屈折率を有しているなら、最大透明が真の透明状態になるので好ましい。したがつて材料対 A/B はこの条件にしたがつて異ばれる。

温度T:は実質的に有機低分子物質Bの融点、 または製固点になる。だからこの条件も選択の 条件に挙げられる。

相に普通、分散している有根物質 B は多かれ少なかれ微粉砕の形で相の中にあり、あるいは分散される。

もう一つの方法としては、容融したマトリックスからなり、あとから有根物質Bを混入また は分散させ、マトリックスを完全にブレンドし たのち冷却して形をつくる方法である。

成型は次の方法がある。即ち、微分離有機物

するマトリックス材Aの相互作用は温度前処理 によつて得られる。

有機低分子物質 B はマトリックス A 中に第2相、即ち、別々に想められ、適当に小さな粒子・小摘または結晶として砕かれる。マトリックス中の有機物質の粉砕度は所望の効果、使用目的によつて調整される。

マトリックス材は、熱可塑性またはデュロ (duro-)可塑性合成物または天然、合成樹脂の いずれでもよく、それらは弾性体または関体の 中に固めることができる。

マトリックス材として用いられる物質の最も 有用なものは、一方は屈折率にしたがつて選ば れ、他方は通用目的に応じた物性にしたがつて =

(18)

(17)

特期昭55-154198(6)

選ばれる。それらはできるだけ機械的に安定で フイルム形成しやすい必要がある。マトリック スの好ましい例としては、ポリエステル。ポリ アミド, ポリアクリレート, ポリメタクリレー トおよびシリコン樹脂である。ポリエステルの うち、高分子直鎖飽和ポリエステル、特に分子 貴 10,000~20,000 のものが最適である。マトリ ツクス材を特に助けるものとしては、ポリ塩化 ビニリデン~アクリロニトリル共真合体のよう な塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニル。 塩化ビニル共重合体、酢酸ビニル共重合体、お よび塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体および/ またはポリエステルである。マトリックス材の 具体例としては、塩化ビニル91 重量が,酢酸ビ ニル3重量をおよびビニルアルコール6重量を の共取合体:塩化ビニル83重量 %, 酢酸ビニル 16 重量 まおよびマレイン酸 7 重量 まの共重合体; 塩化ビニル90重量が、酢酸ビニル5重量がおよ びビニルアルコール 5 重量 5 の共重合体;塩化 ピニルーアクリレート共直合体: 遊離カルボキ

(19)

-2

ルキン;シクロアルカン;シクロアルケン。シ クロアルキン;飽和または不飽和モノまたはジ カルポル酸またはこれらのエステル。アミド、 またはアンモニウム塩;飽和または不飽和ハロ ゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド、 またはアンモニウム塩:アクリルカルボン酸ま たはそれらのエステル、アミドまたはアンモニ ウム塩;ハロゲンアリルカルボン酸またはそれ らのエステル,アミド,またはアンモニウム塩; チオアルコール;チオカルポン酸またはそれら のエステル,アミン,またはアンモニウム塩; チオアルコールのカルボン酸エステル, とれら の混合物であり、これらの化合物の炭素数は10 ~ 60 . 好ましくは 10 ~ 38 . 特に 10 ~ 30 が好 ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和 または不飽和されおよび/またはハロゲンで像。 換されている。これらの化合物で、ハロゲン原 子は塩素または臭素であり、特に塩素が好まし い。ハロゲン化合物は1または20のハロゲン世 換基を有することが好ましい。少なくとも、一

(21)

. 🕥

ンル基を有する三元共東合体;塩化ビニル83 裏量が,酢酸ビニル16 重量がおよびジカルボン酸1 重量がの共東合体である。このようなボリマーの商品名は Vinylite VAGH, VMCC, VROH (Union Carbide), Vinnol E 5/48 A, H15/45 M (Wacker - Chemie), および Vilit MC 39 (Chemi-suche Werke Hüls AG)である。白い砕片を示すマトリンクス材 A はより好ましく使われる。

マトリンクスAへの有掛物質Bの重量比は1:3~1:16,好ましくは1:6~1:12,即ち、有機物質1重量部に対してマトリンクス材3~16,好ましくは6~12重量部である。有機物質Bは特に、分子中に少なくとも一つの酸素、窒素、酸黄および/またはハロゲンを持つていることが好ましい。

有機物質Bの好ましい例としては、アルカノール;アルカンジオール;ハロゲンアルカノールまたはハロゲンアルカンジオール;アルキル
アミン;アルカン;アルケン;ハロゲンア

(20)

. . . .

つの直鎖炭化水素基を有する化合物としては炭素原子数 10 ~ 30 のものが有機化合物 B として好ましい。アクリル素におけるアリル基はフェニル、置換フエニルが好ましい。

物質 B の場合、"低分子"とは分子量 100~ 700 好ましくは 300~ 500 のことを意味する。 物質 B は固体から液体に相変化するとき少なく とも 5 多、好ましくは 5~ 15 多容積変化するも のが用いられる。

光学性質を改善するため、特定の放長範囲の 大学吸収を増加させるため、あるいは周囲との マントラストを増すために与えられた材料対 人/B に染料、光沢刺あるいにレールが 大の収剤が加えられる。記録するデータにレールが 光の収剤が加えられる。記録するがにはより 光の収を用がいる場合で、 の関係を有するには、 の関係をもる。 といいができる。 を対するととができる。 の関係をや の関係をもれた、 の関係をもないが、 ののでは、 ののが、 ののでは、 ののでは、

(22)

特期昭55-154198(7)

- 工業で使用されるものである。

"材料対 A/B"と述べるときは A 成分が 1 またはそれ以上のポリマーまたは樹脂からなり、 B 成分が 1 またはそれ以上の有根低分子物質からなっていることを意味する。

とれら特殊で、驚くべき性質のために、本発明による物質は消去可能な配録材料に利用できる。とれらはデータ蓄積、装飾、広告その他種々の適用分野で使用することができる。

実施例を挙げて本発明を更に説明する。

夹施例 1

芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールをベースにした高分子直鎖コポリエステル(Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 10 取量 部を約 160 ℃で溶融する。 この溶融物にトコサニン酸を加え、ガラス板上にフイルム厚さ 0.01 型でコートする。得られた熱官能フイルムは室温に冷やすと不透明/白であり、72℃に加熱して冷却すると安定した透明性を示す。これは 77 ℃以上の温度に再加熱することによつてのみ不

(28)

1

ができる。

第3図はこの材料の温度と遮光の関係を示している。

夹施例 3

ドコサノールの10 多テトラヒドロフラン溶液 6 重量 部を塩化ビニルー酢酸ビニル共真合体 (Chemische Werke Hüls 会社の Vilit AS 47)のメチルイソプチルケトン30 多溶液 6 部に混入する。 この溶液を 0.075 *** 厚さのポリテレフタル酸 クリコールエステルのシート上にコートし、その後、溶媒を蒸発して 0.01 *** 厚さのフィルムを得る。こりして得られた熱官能フィルムは不 る明 - 白色であり、そして 68 でまで熱して、その後冷却すると安定した透明を示し、70で以上に再加熱したときのみ不透明状態に戻る。

第4回はこの材料の温度と遮光性の関係を示している。

实施例 4

ドコサン酸 の、芳香および非芳香ジカルボン酸と脂肪族ジオールの混合物をベースにした
(25)

透明に戻すことができる。

第2図はこの材料の温度と遮光性の関係を示している。

夹施例2

ドコサン酸のテトラヒドロフラン 5 多溶液 6 重量部を塩化ビニリデンとアクリロニトリルとの共重合体 (Dow Chemical 会社の Saran F 310) 30 まテトラヒドロフラン溶液 6 重量部に加える。流動性を改善するために FC 430 (3 M 会社のフルオラッド湿潤剤)テトラヒドロフラン 16 多溶液 0.2 まを加える。この混合物をポリテトラフタル酸グリコールエステルの 0.050 mm 厚さのシート上にコートし、溶媒を蒸発させて 0.01 mm厚さのフイルムを得る。この熱官能フイルムは不透明 一色であり、そして 63℃まで熱して、その後 冷却すると安定した透明性を示し、74℃以上の温度に再加熱するときのみ不透明状態に戻る。



ポリエステル (Dynamit Nobel 会社の Polyester Dynapol L 206) 20 あトリクロロエチレン溶液 6 重量部に溶かす。ワイヤワイパー(または器具) を用いてこの溶液を厚さ 0.075 mm のポリテトラフタル酸クリコールエステルのホイル上にコートし、その後溶媒を蒸発させて厚さ 0.0 mm のフイルムを得る。

このようにして得られた熱官能フィルムは不透明 - 白色であり、そしてこれを72℃まで加熱してその後72℃以下に冷却すると安定した透明性を示し、これは更に77℃以上に再加熱することによつてのみ不透明に戻る。

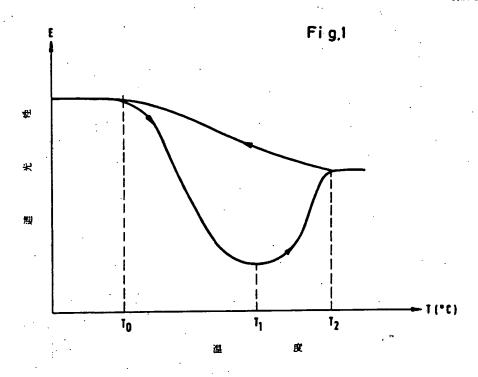
4. 図面の簡単な説明

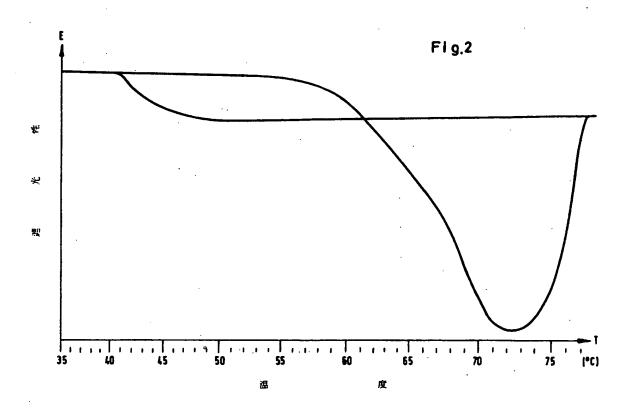
 第1 図は本発明による材料対 A/B の温度と源 光性を示す代数的な曲線グラフであり、第2 ~
 4 図はそれぞれ実施例1 ~ 3 の物質の温度と源 光性を示すグラフである。

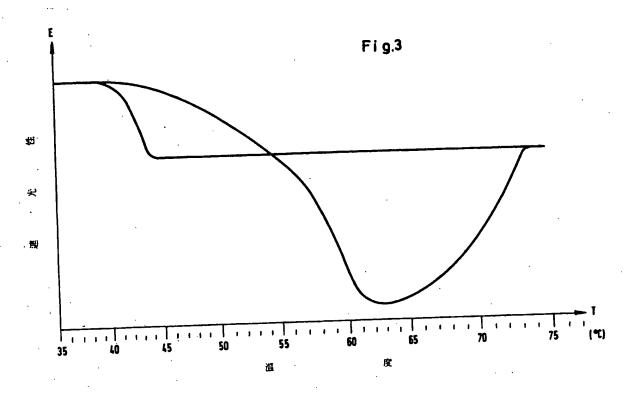
> 代理人 井理士 小 川 信 一 弁理士 野 ロ 賢 照 井理士 斎 下 和 彦

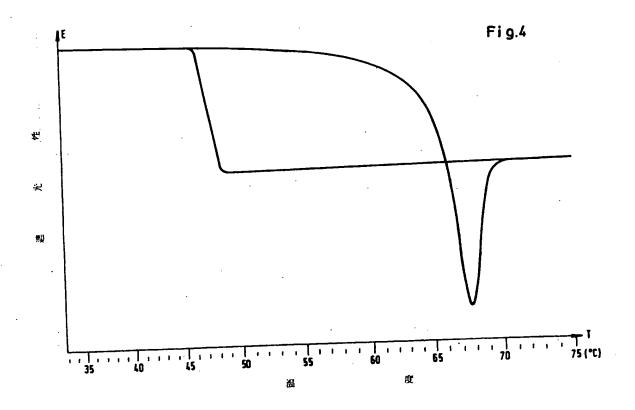
15. 33

N.J









第1頁の続き

⑦発 明 者 クリシュナモールチ・ナラヤナンドイツ連邦共和国6228エルトフイーレ・フェルトシュトラツセ21番地